

特開平11-176442

(43)公開日 平成11年(1999)7月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
 H 0 1 M 4/58  
 C 0 1 B 31/04  
 H 0 1 M 4/02  
 10/40

識別記号

1 0 1

F I

H 0 1 M 4/58  
 C 0 1 B 31/04  
 H 0 1 M 4/02  
 10/40

1 0 1 B

D

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-346040

(22)出願日 平成9年(1997)12月16日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 大塚 敦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 杉本 豊次

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 山本 典博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

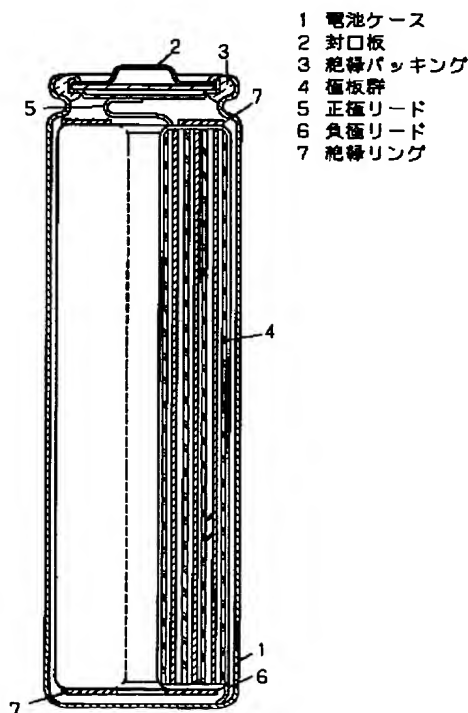
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 負極活物質を改良することで高温から低温までの広い温度範囲でサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム含有酸化物の正極と、メソフェーズ黒鉛と気相成長炭素繊維の混合体の負極とからなる二次電池で、前記メソフェーズ黒鉛が体積平均粒子径を $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下で、かつBET法による比表面積測定において $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、広角X線回折法による002面の面間隔( $d$  002)が $3.36\text{\AA}$ 以上 $3.40\text{\AA}$ 以下、気相成長炭素繊維としてBET法による比表面積測定において $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、かつ平均繊維直径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下、広角X線回折法による002面の面間隔( $d$  002)が $3.36\text{\AA}$ 以上 $3.40\text{\AA}$ 以下のものの混合体を用い、メソフェーズ黒鉛と気相成長炭素繊維の割合を重量比で97:3~80:20とした。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有酸化物からなる正極と、黒鉛粉末と黒鉛質炭素繊維の混合体よりなる負極と、非水電解液を有して、前記負極における黒鉛粉末と黒鉛質炭素繊維の混合割合を重量比で97:3〜80:20としたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 黒鉛粉末はピッチを熱処理することにより生じるメソフェーズ小球体を黒鉛化したもので、体積平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下で、かつBET法による比表面積測定において $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、広角X線回折法による002面の面間隔( $d_{002}$ )が $3.36\text{\AA}$ 以上 $3.40\text{\AA}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 黒鉛質炭素繊維は炭化水素ガスを熱分解することにより得られる気相成長炭素繊維を黒鉛化したものでBET法による比表面積測定において $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、かつ平均繊維直径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、広角X線回折法による002面の面間隔( $d_{002}$ )が $3.36\text{\AA}$ 以上 $3.40\text{\AA}$ 以下であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池、さらに詳しくは小型、軽量で新規な二次電池の負極に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでいる。これにつれて駆動用電源を担う小型、軽量で、かつ高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まっている。このような観点から、非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待は大きく、開発が急がれている。

【0003】従来、リチウム二次電池の正極活物質には、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、二硫化チタン等が用いられていた。これらの正極とリチウム負極および有機電解液とで電池を構成し、充放電を繰り返していた。ところが、一般に負極にリチウム金属を用いた二次電池では充電時に生成するデンドライト状リチウムによる内部短絡や活物質と電解液の副反応といった課題が二次電池化への大きな障害となっている。さらには、高率充放電特性や過放電特性においても満足するものが見出されていない。

【0004】また昨今、リチウム電池の安全性が厳しく指摘されており、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた電池系においては安全性の確保が非常に困難な状態にある。

【0005】最近になって、層状化合物のインターカレ

ーション反応を利用した新しいタイプの電極活物質が注目を集めており、層状化合物が二次電池の電極材料として考えられている。特に、 $\text{Li}$ イオンをインターカレートしたりデインターカレートし得る炭素材料はリチウム二次電池の負極材料として有望であり、その開発が盛んに行われており、多くの報告がなされている。

【0006】中でも、ピッチを $350\sim 450^\circ\text{C}$ で熱処理することにより生じるメソフェーズ小球体を分離抽出し、光学的に異方性で、単一の相からなるラメラ構造を持った粒状物を黒鉛化して得た黒鉛粉末（以下、メソフェーズ黒鉛という）は球状であるため、極板とした時の充填性が良く高容量化が望め、リチウムをインターカレートし得る量が多い。また、ラメラ構造を有しているため充放電時のリチウムの出入りが円滑に行われ、高率充放電において有利であることが、特開平4-115457号公報、特開平4-115458号公報、特開平4-280068号公報等に開示されている。また、メソフェーズ黒鉛のみでは充放電に伴う黒鉛の $c$ 軸方向の結晶の膨張収縮のため、充放電サイクルを繰り返すうちに極板が膨潤してしまい、元の形状を維持できなくなり、容量が低下するため、いわゆるサイクル特性が実使用上不十分であることから、メソフェーズ黒鉛に気相成長炭素繊維を混合し極板の強度を高めてサイクル特性を改良するという提案が特開平4-237971号公報、特開平6-111818号公報等において開示されている。

【0007】一般に負極合剤の物性値は、特に比表面積が電池特性に与える影響は極めて大きく、特に電池の高率充放電特性、耐高温保存特性等が影響を受けるということが知られているが、メソフェーズ黒鉛と、気相成長炭素繊維の混合体の場合も例外ではない。高率充放電特性、低温サイクル特性という点では、比表面積が大きいほど反応面積が大きくなるため分極が小さくなり有利である。一方、高温サイクル特性、耐高温保存特性という点では、比表面積が小さいほど反応面積が小さくなり、副反応による電解液の分解等が少なくなり有利である。

【0008】そのため、従来よりメソフェーズ黒鉛を単体で負極合剤に用いる場合に粒径、比表面積を制御し、使用することが特開平7-134988号公報等に開示されている。また、気相成長炭素繊維を単体で負極合剤に用いるための物性値については特開平6-84517号公報等に開示されているが、過去の開示技術ではメソフェーズ黒鉛と気相成長炭素繊維の混合体とした時の物性値については細かく検討されていない。

【0009】一方、この電池の主要な用途である小型のラップトップコンピュータでの使用を考えた場合、機器の回路より発生する熱により機器内部の温度が上昇し、内蔵された電池は、およそ $35\sim 45^\circ\text{C}$ の高温で使用されることになる。また、他の主要な用途である携帯電話での使用を考えた場合、冬期における寒冷地では充電、放電共に $0^\circ\text{C}$ 程度の低温となることが想定される。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、過去の開示技術ではサイクル特性の評価において電池の雰囲気温度については考察されていない。そのため前記のような各種温度の実使用条件下では必ずしも十分なサイクル特性を得られるものではなかった。

【0011】本発明は、このような課題を解決するためのものであり、黒鉛粉末と黒鉛質炭素繊維の混合体を適切な割合とすることにより、高温サイクル特性にも低温サイクル特性にも優れた負極合剤、さらには非水電解液二次電池を提供するものである。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明は、リチウム含有酸化物からなる正極と、黒鉛粉末と黒鉛質炭素繊維の混合体よりなる負極と、非水電解液を有して、前記負極における黒鉛粉末と黒鉛質炭素繊維の混合割合を重量比で97:3~80:20としたものを用いることにより、高温サイクル特性にも低温サイクル特性にも優れた非水電解液二次電池を提供できるとしたものである。

## 【0013】

【発明の実施の形態】本発明は各請求項に記載した特定条件とすることにより、実施できるものであるが、その特定条件を導くに至った理由を以下に詳述する。

【0014】本発明の請求項に特定した物性のメソフェーズ黒鉛と気相成長炭素繊維を所定の割合で混合した負極は、低温から高温までの幅広い温度において非常に優れた特性を示す。この理由については、以下のように推測される。

【0015】メソフェーズ黒鉛は平均粒子が3 $\mu$ m以上15 $\mu$ m以下のものが良く、好ましくは5 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下のものが良い。これよりも小さい場合、黒鉛の結晶性が未発達となり、容量の低いものしか得られない。また、これより大きい場合には充放電に伴う個々の粒子の膨脹収縮が非常に大きく、それにより極板にかかるストレスも大きくなるため、充放電を繰り返すうち極板に合剤の剥がれ、割れ等により反応に関与できない合剤が生じ、容量の低下の原因となる。また、比表面積は0.7m<sup>2</sup>/g以上5.0m<sup>2</sup>/g以下が良く、好ましくは2.5m<sup>2</sup>/g以上4m<sup>2</sup>/g以下が良い。これより小さい場合には充放電反応時の分極が大きくなり、特に高率放電時あるいは0℃以下の低温での放電時に容量が低下する。一方、広角X線回折法による002面の面間隔(d 002)は3.36Å以上3.40Å以下が良い。これより小さいものは、低温での充電時にリチウムイオンを黒鉛の層間にインターカレートし難くなり容量が著しく低下し、これより大きいものは、黒鉛の結晶性が未発達となり、容量の低いものしか得られない。

【0016】さらに、気相成長炭素繊維は比表面積が10m<sup>2</sup>/g以上20m<sup>2</sup>/g以下が良く、好ましくは14

m<sup>2</sup>/g以上17m<sup>2</sup>/g以下のものが良い。これ以下であると、極板の抵抗が高くなり、低温時の充電において、リチウムイオンを黒鉛の層間にインターカレートできず負極表面に金属リチウムが析出してしまうため、著しい容量の低下が起こりサイクル特性が悪くなる。これより大きい場合には、低温では問題は生じないが、35℃以上の高温で電解液との副反応を生じ易くなってしまいガスが発生したり、極板表面が電解液との反応生成物で被覆されてしまい反応面積が低下し容量劣化が生じてしまう。

【0017】平均繊維直径(走査電子顕微鏡でランダムに観察した100本の平均値)は0.1 $\mu$ m以上0.3 $\mu$ m以下が良い。これより細かい場合は、メソフェーズ黒鉛の粒子に対して細くなりすぎるため、気相成長炭素繊維を混合することにより、極板の強度を向上させる、あるいはメソフェーズ黒鉛粒子間の導電性を向上させるといった効果が充分でないため充放電サイクル特性が充分なものとは得られない。また、これより太い場合には極板を作製した時の充填密度を上げることができず容量の低いものしか得られない。また、広角X線回折法による002面の面間隔(d 002)は3.36Å以上3.40Å以下が良い。これより小さいものは、低温での充電時にリチウムイオンを黒鉛の層間にインターカレートし難くなり容量が著しく低下し、これより大きいものは、黒鉛の結晶性が未発達となり、リチウムイオンをインターカレートし得る量が少なくなり、容量の低いものしか得られなかったり、高温の雰囲気下で使用された時に電解液との副反応を起こしてしまい、容量の低下や高率放電特性の低下につながる。

【0018】また、メソフェーズ黒鉛と気相成長炭素繊維の配合割合は重量比で97:3~80:20、好ましくは95:5~90:10が良い。これより気相成長炭素繊維が多い場合には極板を作製した時の充填密度を上げることができず容量の低いものしか得られない。気相成長炭素繊維がこれより少ない場合には極板の強度を向上させるか、あるいはメソフェーズ黒鉛粒子間の導電性を向上させるといった効果が充分に得られない。

【0019】なお、気相成長炭素繊維の製造方法としては、特開平5-221622号公報に開示されているようにベンゼン、メタン、一酸化炭素等の炭素化合物と触媒である鉄、ニッケル等を含有する有機遷移金属化合物とを水素等のキャリアガス中で、800~1300℃に加熱すること等により得られる。この際の温度と時間により得られる気相成長炭素繊維の繊維直径と長さに変化する。また、これを不活性雰囲気中で2400~3000℃、好ましくは2600~2900℃で熱処理し黒鉛化するが、その熱処理時間によって比表面積を変化させることができる。

【0020】この理由としては、次のように推測される。すなわち、気相成長炭素繊維の黒鉛化は、10分間

以上熱処理することにより広角X線回折法による002面の面間隔( $d_{002}$ )は $3.40\text{Å}$ 以下となり必要十分な程度まで進行する。これより長時間高温雰囲気にとさらすと、気相成長炭素繊維の表面より炭素の蒸発が生じたり、微細な亀裂が生じたりといったことが起こり比表面積が徐々に増加するのではないかと考えられる。

【0021】以下本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0022】

【実施例】(実施例1)図1に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図1において、1は耐有機電解液性の鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されて電池ケース1内に挿入されている。そして、前記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。以下、正極板、負極板等について説明する。

【0023】正極は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{CO}_3\text{O}_4$ とを混合し、 $900^\circ\text{C}$ で焼成して合成した $\text{LiCoO}_2$ の粉末に、アセチレンブラック、ポリ四フッ化エチレンディスパーションを混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを厚さ $0.03\text{mm}$ のアルミニウム箔の両面に塗着し、乾燥後、圧延して厚さ $0.19\text{mm}$ 、幅 $40\text{mm}$ 、長さ $250\text{mm}$ の極板とした。負極は次のように作製した。

【0024】メソフェーズ黒鉛と気相成長炭素繊維を重量比で93:7の割合で配合したものを混合機(例えばハイブリダイザー:昇奈良機械製)で混合した後にスチレン/ブタジエンゴムディスパーションを混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。

【0025】そして、このペーストを厚さ $0.02\text{mm}$ の銅箔の両面に塗着し、乾燥後、圧延して厚さ $0.20\sim 0.22\text{mm}$ 、幅 $42\text{mm}$ 、長さ $285\text{mm}$ の極板とした。

【0026】そして、正極板、負極板それぞれにリードを取り付け、ポリエチレン製セパレータを介して渦巻状に巻回し、直径 $14.0\text{mm}$ 、高さ $50\text{mm}$ の電池ケース1に挿入した。電解液にはエチレンカーボネート(以下、ECと略す)と、ジエチレンカーボネート(以下、DECと略す)とを40:60の体積比で混合した溶媒に1モル/リットルの $\text{LiPF}_6$ を溶解したものを注液した後、封口した。

【0027】なお、メソフェーズ黒鉛は以下のようにして得た。石炭ピッチを $390^\circ\text{C}$ で熱熔融処理を行い、遠心分離によりピッチマトリックス中から分離抽出し、メソフェーズ小球体を生成した。次いで不活性ガス雰囲気

下、 $1000^\circ\text{C}$ で炭化し、さらに $2800^\circ\text{C}$ で黒鉛化を行った。その後、風力分級装置により平均粒径を $6\mu\text{m}$ (粒度分布の測定はレーザー回折式粒度分布測定装置:島津(株)製SALD-2000で行った)とした。得られたメソフェーズ黒鉛の比表面積は $3.2\text{m}^2/\text{g}$

(比表面積の測定はBETの1点法測定装置:日機装(株)製4200型マイクロトラックベータソープ自動表面積計で行った)、広角X線回折法による002面の面間隔( $d_{002}$ )は $3.363\text{Å}$ であった。

【0028】また、気相成長炭素繊維は次のようにして得た。ベンゼンの炭素化合物と、触媒である鉄を含有する有機遷移金属化合物とを水素のキャリアガス中で、 $1000^\circ\text{C}$ に加熱し、気相成長炭素繊維を得た。これを不活性雰囲気中で $2800^\circ\text{C}$ で熱処理し黒鉛化した。この際、熱処理する時間を変化させることにより比表面積を $8\text{m}^2/\text{g}$ から $25\text{m}^2/\text{g}$ のものを得た。また、得られた気相成長炭素繊維の繊維直径は走査型電子顕微鏡で100本を観察しその平均を取った結果 $0.2\mu\text{m}$ 、広角X線回折法による002面の面間隔( $d_{002}$ )は $3.385\text{Å}$ であった。

【0029】これらのメソフェーズ黒鉛と気相成長炭素繊維の混合体を用いて前記方法により電池を作製し、比表面積が $8\text{m}^2/\text{g}$ のものを電池A、 $10\text{m}^2/\text{g}$ のものを電池B、 $14\text{m}^2/\text{g}$ のものを電池C、 $17\text{m}^2/\text{g}$ のものを電池D、 $20\text{m}^2/\text{g}$ のものを電池E、 $25\text{m}^2/\text{g}$ のものを電池Fとした。次にこれらの電池を用い、以下の条件で試験を行った。

【0030】充電を定電流定電圧方式で、電圧を $4.1\text{V}$ 、最大電流を $350\text{mA}$ に制限して3時間行い、放電を定電流方式で $100\text{mA}$ で $3.0\text{V}$ まで行う充放電サイクルを $45^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $0^\circ\text{C}$ の環境下で繰り返し実施した。 $45^\circ\text{C}$ の環境下で実施した結果を図2に、 $20^\circ\text{C}$ の環境下で実施した結果を図3に、 $0^\circ\text{C}$ の環境下で実施した結果を図4に示す。

【0031】図3に示したように、 $20^\circ\text{C}$ の環境下では何れの気相成長炭素繊維を用いてもサイクル特性にほとんど差は見られない。しかしながら、図2に示したように $45^\circ\text{C}$ の環境下では電池Fにおいて電池A~電池Eより早くサイクル劣化している。サイクル終了後の電池の内部抵抗を測定すると、電池Fでは他の電池に比べ増加していた。これらの電池を分解したところ、電池Fでは充放電サイクル中に電解液の分解により発生したと思われるガスが内部より噴出した。また、電池Fでは電解液の分解生成物と思われるものが負極板とセパレータの間に付着しており、負極板とセパレータを分離することができず負極合剤と銅箔が剥離してしまった。また、図4に示したように、 $0^\circ\text{C}$ の環境下では気相成長炭素繊維の比表面積が減少するに従い初期容量が低くなっており、特に電池Aでは他の電池に比べて初期容量が著しく低く、またサイクル特性が悪くなっている。また、試験終

了後の電池を分解し負極板表面を観察したところ電池Aでは金属リチウムが全面に析出していた。

【0032】(実施例2) 気相成長炭素繊維を得るに際し、ベンゼンの炭素化合物と、触媒である鉄を含有する有機遷移金属化合物とを水素のキャリアガス中で加熱する時間を変化させ繊維径が0.06  $\mu\text{m}$ 、0.2  $\mu\text{m}$ および1.0  $\mu\text{m}$ の気相成長炭素繊維を得た。それ以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製しそれぞれ電池G、電池H、電池Iとし、実施例1と同様な条件で充放電サイクル特性を20℃で評価した結果を図5に示す。

【0033】図5に示したように電池Iは、電池G、電池Hに比べて負極合剤の充填性が低かったため充放電サイクルの初期から容量が低くなっている。また、電池Gの初期容量は電池Hとほぼ同等であったがサイクルを繰り返すうちに容量の低下が大きかった。

【0034】(実施例3) メソフェーズ黒鉛を平均粒径2.3  $\mu\text{m}$ で比表面積7.3  $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径20  $\mu\text{m}$ で比表面積0.6  $\text{m}^2/\text{g}$ のものを用いる以外は、実施例1の電池Dと同様の方法で電池を作製しそれぞれ電池J、電池Kとし、実施例1と同様な条件で充放電サイクル特性を45℃で評価した結果を図6に、0℃で評価した結果を図7に示す。

【0035】図7に示したように、電池Jでは電池Kと比べて0℃の充放電サイクル特性は良くなっているものの、図6に示したように、45℃のサイクル特性がかなり低下している。また、電池Kでは0℃の充放電サイクル特性が初期より容量が低下している。

【0036】前記の実施例よりメソフェーズ黒鉛として体積平均粒子径を3  $\mu\text{m}$ 以上15  $\mu\text{m}$ 以下で、かつBET法による比表面積測定において0.7  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上5.0  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、広角X線回折法による002面の面間隔(d 002)が3.36 Å以上3.40 Å以下、気相成長炭素繊維としてBET法による比表面積測定において10  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上20  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、かつ平均繊維直径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上0.3  $\mu\text{m}$ 以下で、広角X線回折法による002面の面間隔(d 002)が3.36 Å以上3.40 Å以下のものの混合体を用い、メソフェーズ黒鉛と気相成長炭素繊維の配合割合を重量比で97:3~80:20とすることで低温でも高温でも良好なサイクル特性が得られる。

【0037】電解液としては、本実施例ではECとDECを40:60の体積比で混合した溶媒に1モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解したものをを用いたが、これに限定されるものではなく従来より公知のものが使用できる。ただし、本発明のように黒鉛材料を負極に使用した場合、プロピレンカーボネート(以下、PCと略す)は充電時に分解反応を起こし、ガス発生を伴う傾向があるために好ましくなく、同様な環状カーボネートであるECがPCの場合のような副反応をほとんど伴わないために適しているといえる。しかしながら、ECは非常に高

融点であり、常温では固体であるために単独溶媒での使用は困難である。従って、低融点でありかつ低粘性の溶媒である1, 2-ジメトキシエタンやDEC等の脂肪族カルボン酸エステルを混合した混合溶媒を用いることが好ましい。また、これらの溶媒に溶解するLiの塩としては六フッ化リン酸リチウム、ホウフッ化リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、過塩素酸リチウム等、従来より公知のものが何れも使用できる。

【0038】一方、正極にはリチウムイオンを含む化合物であるLiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiNiCoO<sub>2</sub>、LiFeO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等が使用可能である。前記複合酸化物は、例えばリチウムやコバルトの炭酸塩あるいは酸化物を原料として、目的組成に応じてこれらを混合し焼成することによって容易に得ることができる。勿論、他の原料を用いた場合においても同様に合成できる。中でもLiCoO<sub>2</sub>が充放電可能容量が比較的大きく、かつ前記電解液中において化学的に安定である。通常、その焼成温度は650~1200℃の間で設定される。

【0039】なお、本実施例では正極にLiCoO<sub>2</sub>を用いたが、前記の他、LiNiO<sub>2</sub>、LiNiCoO<sub>2</sub>、LiFeO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いた場合も若干の容量の差は見られるもののほぼ同様な効果が得られた。

#### 【0040】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、負極に用いる黒鉛粉末として、メソフェーズ黒鉛の体積平均粒子径を3  $\mu\text{m}$ 以上15  $\mu\text{m}$ 以下で、かつBET法による比表面積測定において0.7  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上5.0  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、広角X線回折法による002面の面間隔(d 002)が3.36 Å以上3.40 Å以下とし、気相成長炭素繊維がBET法による比表面積測定において10  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上20  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは14  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上17  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下とし、かつ平均繊維直径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上0.3  $\mu\text{m}$ 以下、かつ広角X線回折法による002面の面間隔(d 002)が3.36 Å以上3.40 Å以下のものとし、メソフェーズ黒鉛と気相成長炭素繊維の配合割合を重量比で97:3~80:20とした混合体を用いることにより低温充電時の分極および高温サイクル時における電解液の分解等の副反応を少なくすることができるため高容量、高エネルギー密度を有し、実使用におけるサイクル特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【0041】なお、気相成長炭素繊維の比表面積の制御は、実施例では黒鉛化の時間で行っているが必ずしもこの方法に限ったことではなく、例えば分級等による粒度の変化等の方法でも良い。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図

【図2】実施例1において45℃の環境下のサイクル特

性を示す図

【図3】実施例1において20℃の環境下のサイクル特性を示す図

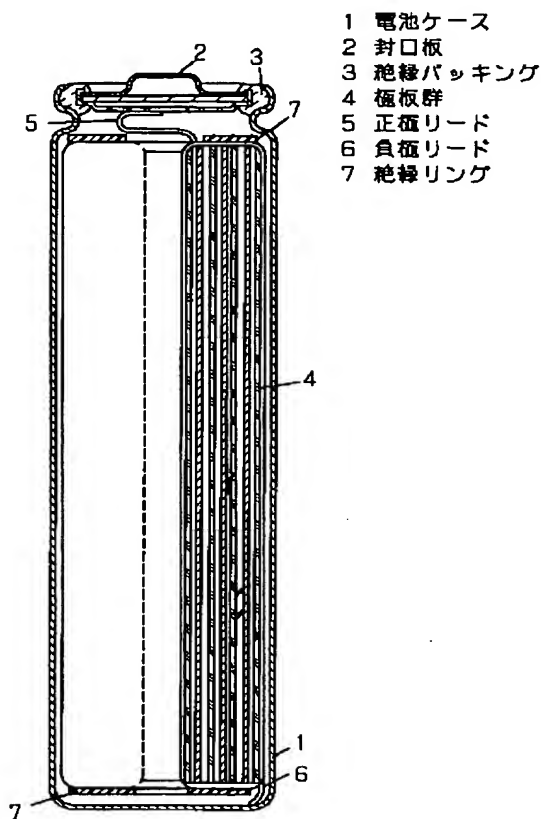
【図4】実施例1において0℃の環境下のサイクル特性を示す図

【図5】実施例2において20℃の環境下のサイクル特性を示す図

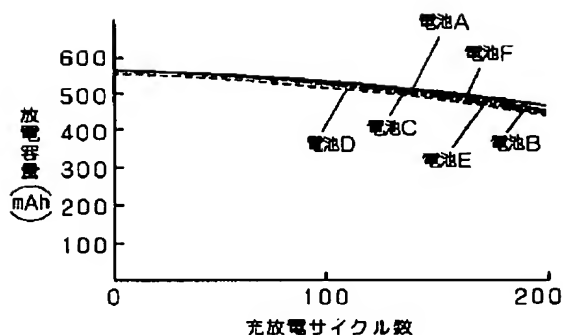
【図6】実施例3において45℃の環境下のサイクル特性を示す図

【図7】実施例3において0℃の環境下のサイクル特性

【図1】



【図3】

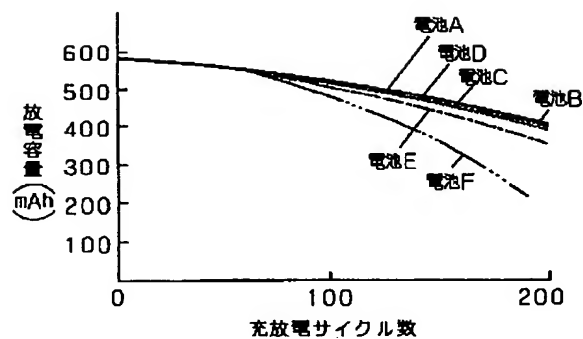


を示す図

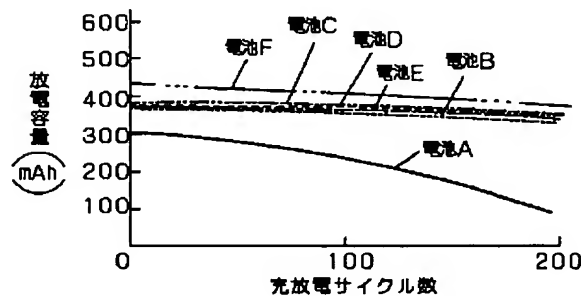
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

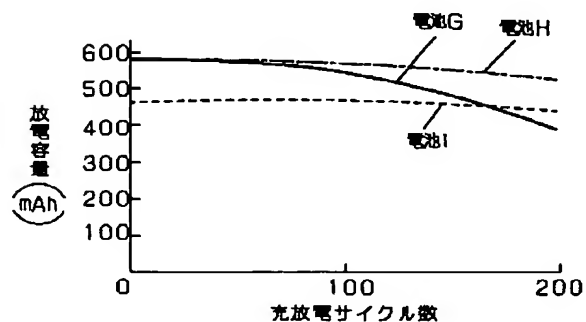
【図2】



【図4】

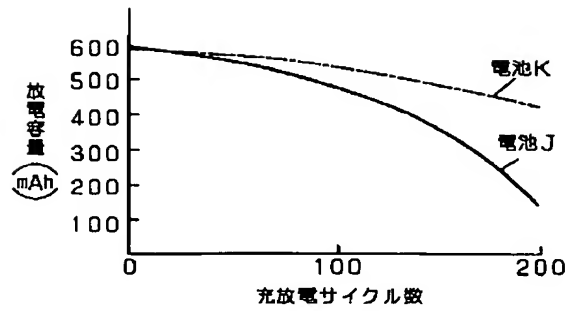


【図5】

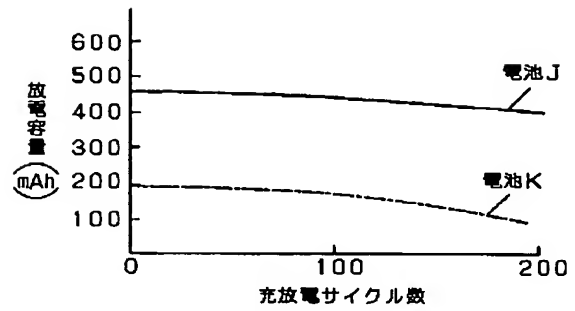


BEST AVAILABLE COPY

【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72) 発明者 後藤 周作  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内

BEST AVAILABLE COPY

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成15年5月23日(2003.5.23)

【公開番号】特開平11-176442

【公開日】平成11年7月2日(1999.7.2)

【年通号数】公開特許公報11-1765

【出願番号】特願平9-346040

【国際特許分類第7版】

H01M 4/58

C01B 31/04 101

H01M 4/02

10/40

【FI】

H01M 4/58

C01B 31/04 101 B

H01M 4/02 D

10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成15年2月12日(2003.2.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有酸化物からなる正極と、黒鉛粉末と黒鉛質炭素繊維の混合体よりなる負極と、非水電解液とからなる非水電解液二次電池において、前記黒鉛質炭素繊維の比表面積がBET法による比表面積測定において $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、前記黒鉛粉末と黒鉛質炭素繊維との混合割合を重量比で97:3~80:20としたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 黒鉛粉末はピッチを熱処理することにより生じるメソフェーズ小球体を黒鉛化したもので、体積平均粒子径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下で、かつBET法による比表面積測定において $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、広角X線回折法による002面の面間隔(d 002)が $3.36\text{ }\text{\AA}$ 以上 $3.40\text{ }\text{\AA}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 黒鉛質炭素繊維は炭化水素ガスを熱分解することにより得られる気相成長炭素繊維を黒鉛化したもので、平均繊維直径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、広角X線回折法による002面の面間隔(d 002)が $3.36\text{ }\text{\AA}$ 以上 $3.40\text{ }\text{\AA}$ 以下であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解液二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明は、リチウム含有酸化物からなる正極と、黒鉛粉末と黒鉛質炭素繊維の混合体よりなる負極と、非水電解液とからなる非水電解液二次電池において、前記黒鉛質炭素繊維の比表面積がBET法による比表面積測定において $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、前記黒鉛粉末と黒鉛質炭素繊維との混合割合を重量比で97:3~80:20としたものを用いることにより、高温サイクル特性にも低温サイクル特性にも優れた非水電解液二次電池を提供できるとしたものである。